



(19) **RU** (11) **2030444** (13) **C1**

(51) **6 C 10 G 45/08**

Комитет Российской Федерации  
по патентам и товарным знакам

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

(21) 5055449/04

(22) 20.07.92

(46) 10.03.95 Бюл. № 7

(71) Государственное предприятие "Пермнефтеоргсинтез"

(72) Погинова А.Н.; Шарихина М.А.; Томина Н.Н.; Шабалина Т.Н.; Вязков В.А.; Шуверов В.М.; Лихачев А.И.; Крылов В.А.; Камлык А.С.; Брусикин Л.А.

(73) Акционерное общество открытого типа "ТУ-Койл-Пермнефтеоргсинтез"

(56) Курганов В.М. и др. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. - Тематический обзор. Сер. Переработка нефти. М.: ЦНИИГЭнефтехим. 1975. с.104.

Авторское свидетельство СССР N 1696460, кл. C 10G 45/06, 1991.

(54) СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

2

(57) Использование: нефтяными. Сущность изобретения: нефтяные дистиллятные фракции подвергают гидроочистке в присутствии катализатора, содержащего, мас.%: оксид молибдена 12,0-16,0, в том числе оксид молибдена, вносимый в виде кремнемолибденовой кислоты 1,0-6,0; оксид никеля 4,0-6,0; оксид вольфрама 1,0-6,0; оксид кремния 0,16-0,20. Предварительно катализатор подвергают активации в токе азота путем нагрева слоя катализатора до 350°C с промежуточными выдержками при 120°C в течение 4-6 ч, 200°C в течение 2-3 ч, 350°C в течение 4-6 ч для достижения молярного отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля равного 8-10 моль/моль, с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при 320-400°C и давлении 2,7-4,5 МПа. 1 табл.

RU

2030444

C1

Изобретение относится к способам проведения гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Уровень техники заключается в следующем. Известен способ проведения процесса гидроочистки дизельного топлива, заключающийся в том, что сырье вместе с циркулирующим водородсодержащим газом нагревается и проходит через слой алюмоникель- или алюмокобальтмолибденового катализатора, загруженного в реактор, работающий в адиабатическом режиме с последующими сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси. (Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. Курганов В.М. и др. Тематический обзор. Сер. Переработка нефти. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975, с. 104) [1].

Наиболее близким к предполагаемому техническому решению является способ гидроочистки в присутствии алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора, содержащего 0,5–4,0% серы (з.с. СССР № 1696460, кл. С 10 G 45/06, 1991) [2].

Недостатками данных способов являются низкая активность алюмоникель- и алюмокобальтмолибденового катализаторов в реакции гидрирования ароматических углеводородов и гидродеазотирования.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Изобретение направлено на решение задачи получения экологически чистых топлив с пониженным содержанием серы, азота и ароматических углеводородов без снижения выхода целевой фракции. Решение этой задачи опосредовано новым техническим результатом. Данный технический результат достигается активацией алюмоникельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, инертным газом (азотом) при атмосферном давлении и при нагревании со скоростью подъема температуры в слое катализатора 15°C в час до 120°C с выдержкой при этой температуре в течение 4–6 ч, затем нагреванием до 200°C с выдержкой в течение 2–3 ч, затем нагреванием до 350°C с выдержкой в течение 4–6 ч и охлаждением до 100°C, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8–10 моль/моль; сульфидирование катализатора любым известным способом и контактирование с сырьем в смеси с водородсодержащим газом при температуре 320–400°C и давлении

2,7–4,5 МПа в адиабатическом режиме с последующей сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси.

5 Существенными признаками изобретения являются использование в процессе гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций оксидных катализаторов, контактируемых с сырьем в присутствии водородсодержащего газа в адиабатическом реакторе.

10 Отличительными признаками данного изобретения являются использование алюмоникельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, предварительно подвергнутого активации в токе азота в интервале температур от 120 до 350°C в течение 32–37 ч с тем, чтобы было достигнуто молярное соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8–10 моль/моль, с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при температуре 320–400°C и давлении 2,7–4,5 МПа.

20 Новизна изобретения заключается в активации в токе азота катализатора, загруженного в реактор гидроочистки, осуществляемой до стадии сульфидирования и контактирования с сырьем путем постепенного подъема температуры до 350°C с промежуточными выдержками при 120, 200, 350°C с целью достижения молярного отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, равном 8–10 моль/моль, а также в использовании катализатора следующего химического состава, мас. %: MoO<sub>3</sub> 12–16; NiO 4–6; WO<sub>3</sub> 1–6; SiO<sub>2</sub> 0,16–0,20; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остальное, в который модифицирующие добавки оксидов вольфрама и кремния, а также часть оксида молибдена (1–6 мас. %) вносятся из соответствующих гетерополикислот – кремнево-вольфрамовой и кремнемолибденовой.

30 П р и м е р 1. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 16 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 6 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 6 мас. % NiO и 1 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремнево-вольфрамовой кислоты), 0,2 мас. % SiO<sub>2</sub> и 76,8 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; загружается в реактор лабораторной точной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 400 мл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1–0,2 МПа, начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15 град/ч до 120°C. При 120°C производится выдержка в течение 4 ч. Затем

температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2 ч. Затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 4 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и в систему подается водородсодержащий газ, содержание сероводорода в котором составляет 0,5–3% (достаточное для проведения сульфидирования катализатора). На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 320°C и давлении 2,7 МПа. Во всех примерах объемная скорость подачи сырья поддерживалась 4 ч<sup>-1</sup>, в качестве сырья во всех примерах использовалась фракция дизельного топлива со следующими показателями качества.

Фракционный состав:

50% перегоняется при температуре, °C	278
96% перегоняется при температуре, °C	354
Температура вспышки в закр. тигле, °C	96
Температура застывания, °C	12
Содержание серы, мас. %	1,69
Содержание азота, мас. %	0,2
Содержание ароматических угл-ов, мас. %	14,5
Плотность при температуре 20°C, г/см <sup>3</sup>	0,847

В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 96,8 отн.%, степень деазотирования 30,2 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 45,6 отн.%.  
 П р и м е р 2. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 14 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 3% вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 5 мас. % NiO, 4 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,19 мас. % SiO<sub>2</sub>, 76,81 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 550 нл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1–0,2 МПа и начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15°/ч до 120°C. При температуре 120°C производится выдержка в течение 5 ч, затем

температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2,5 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 5 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 9 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 360°C и давлении 3,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 98 отн.%, степень деазотирования 32,9 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 43,2 отн.%.  
 П р и м е р 3. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 12 мас. % MoO<sub>3</sub> (из них 1 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты) 4 мас. % NiO, 6 мас. % WO<sub>3</sub> (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,16 мас. % SiO<sub>2</sub> и 77,84 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 700 нл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1–0,2 МПа и начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15°/ч до 120°C, при 120°C производится выдержка в течение 6 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 3 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 6 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 10 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 400°C и давлении 4,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 98,6 отн.%, степень деазотирования 34,3 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов – 41,8 отн.%.  
 Сравнительная характеристика способов гидроочистки фракции дизельного топлива представлена в таблице.

Результаты показывают, что проведение гидроочистки по предложенному способу позволяют повысить степень деазотирования сырья в 1,6 раза, степень

гидрирования ароматических углеводородов в 1,3 раза и этим самым получить экологически чистые нефтепродукты.

Сравнительная характеристика способов гидроочистки фракции дизельного топлива

Пример	Продолжительность термообработки катализатора в токе азота, ч	Молярное отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, моль/моль	Условия проведения процесса		Степень гидрообессеривания сырья, отн. %	Степень деазотирования сырья, отн. %	Степень гидрирования ароматических уг-ов, отн. %
			температура, °C	давление, МПа			
1	32	8	320	2,7	96,8	30,2	45,6
2	34,5	9	360	3,5	98,0	32,9	43,2
3	37	10	400	4,5	98,6	34,3	41,8
По прототипу	—	—	320	3,0	96,5	18,0	30,7

#### Формула изобретения

**СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ** в присутствии водородсодержащего газа и катализатора, содержащего оксиды молибдена, никеля и алюминия при повышенных температуре и давлении, включающий стадию сульфидирования, отличающийся тем, что используют катализатор, дополнительно содержащий оксид вольфрама, вводимый в виде кремневольфрамовой кислоты, оксид кремния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид молибдена 12,0 - 16,0  
В том числе оксид молибдена вносимый в виде

кремнемолибденовой кислоты 1,0 - 6,0  
Оксид никеля 4,0 - 6,0  
Оксид вольфрама 1,0 - 6,0  
Оксид кремния 0,16 - 0,20

10 который предварительно подвергают активации в токе азота путем нагрева слоя катализатора до 350°C с промежуточными выдержками при 120°C в течение 4 - 6 ч, 200°C в течение 2 - 3 ч, 350°C в течение 4 - 6 ч для достижения молярного соотношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, равного 8 - 10 моль/моль с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при 320 - 400°C и давлении 2,7 - 4,5 МПа.

Редактор М. Самарханова Составитель Л. Карпова  
Техред М. Моргентал

Корректор М. Самборская

Заказ 1363

Тираж

Подписное

НПО "Поиск" Роспатента  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101